

© 1991

АНОМАЛИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА II РОДА В ОДНООСНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ

Б. А. Струков, А. А. Белов, Е. Л. Соркин

Проведены прецизионные исследования температурной зависимости коэффициента теплопроводности одноосного сегнетоэлектрического кристалла триглицинсульфата с фазовым переходом II рода в интервале температур 300—340 К. В точке Кюри обнаружен минимум коэффициента теплопроводности.

Исследование процессов теплопереноса в сегнетоэлектрических кристаллах имеет довольно длительную историю. Начало ее связано с работами [1], выполненными в 1960 г. на кристаллах KNO_3 . Более поздние исследования кристаллов BaTiO_3 [2], SrTiO_3 [2], KN_2PO_4 [3] позволили выявить общие для всех диэлектриков особенности температурной зависимости теплопроводности сегнетоэлектриков в широком интервале температур, а также наличие некоторых аномалий в области фазовых переходов. Однако общая неопределенность ситуации, создававшаяся к 1970 г. и суммированная в [4], усугублялась последующим расхождением экспериментальных данных, полученных даже на модельном сегнетоэлектрическом кристалле с фазовым переходом II рода — триглицинсульфате [5–10]. Различались не только численные значения коэффициента теплопроводности, но и знак и характер аномального изменения этой величины.

Вместе с тем ясно, что надежные данные по температурной зависимости теплопроводности в области структурного фазового перехода, отражающие особенности взаимодействия фононов между собой и с дефектами кристаллической решетки, имеют принципиальное значение: простые качественные соображения [4] свидетельствуют о возможном влиянии размягчения оптических и акустических колебаний, а также изменяющейся в зависимости от температуры степени неупорядоченности структурных элементов на величину коэффициента теплопроводности вблизи T_c .

В связи с этим мы поставили задачу измерения температурной зависимости теплопроводности высококачественного модельного сегнетоэлектрического кристалла — триглицинсульфата, имеющего фазовый переход II рода с возникновением спонтанной поляризации вдоль оси [010] вблизи температуры 49 °С, с целью выяснения характера критической аномалии коэффициента теплопроводности.

1. Эксперимент

Общеизвестны экспериментальные трудности, связанные с точным измерением коэффициента теплопроводности [11]: в большинстве экспериментальных работ относительная погрешность этой величины составляет 5–10 % и определяется главным образом наличием теплосопротивлений образец—арматура и нестабильностью термопарных датчиков гра-

диента температуры и устройств терморегулировки. Снижение погрешностей путем увеличения градиентов температуры в нашем случае неприемлемо, поскольку усреднение величины теплопроводности по значительному температурному интервалу может маскировать ее аномальные изменения в узкой области фазового перехода.

Нами была создана экспериментальная установка для измерения теплопроводности кристаллов-диэлектриков в интервале температур 30—70 °С методом стационарного теплового потока, обеспечивающая точность измерения коэффициента теплопроводности на уровне 1 % при градиентах температуры на образце порядка 0.05 К. Чертеж измерительной

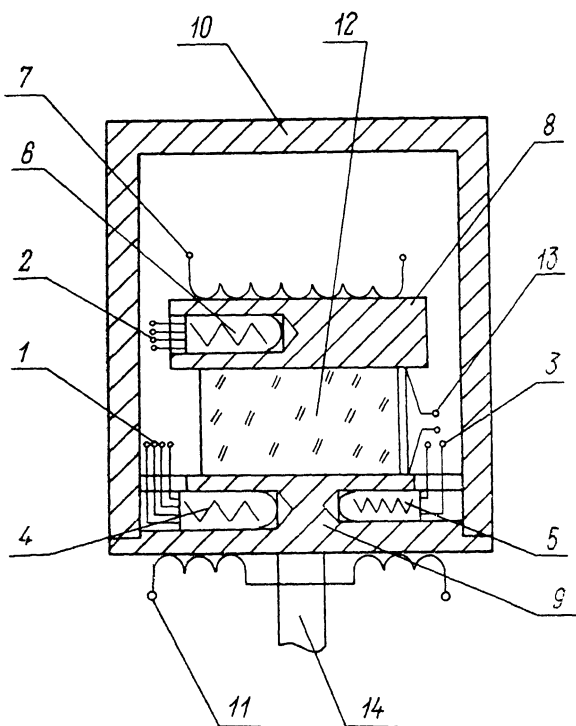


Рис. 1. Чертеж измерительной ячейки установки.

1 — выводы термометра нижней пластины, 2 — выводы термометра верхней пластины, 3 — выводы датчика стабилизации температуры, 4 — термометр ТСПН-4 нижней пластины, 5 — датчик стабилизации температуры, 6 — термометр ТСПН-4 верхней пластины, 7 — нагреватель верхней пластины, 8 — верхняя пластина, 9 — нижняя пластина, 10 — экран, 11 — нагреватель нижней пластины, 12 — исследуемый образец, 13 — контрольная термопара, 14 — стойка-теплопровод.

ячейки приведен на рис. 1, откуда видно, что кристалл, имеющий размеры порядка $0.5 \times 15 \times 15$ см, помещался между двумя медными пластинами, температуры которых измеряются независимыми образцовыми платиновыми термометрами сопротивления ТСПН-4 с точностью $1 \cdot 10^{-4}$ К. Медный экран, имеющий температуру нижней пластины, охватывает образец и верхнюю пластину, уменьшая до минимума паразитные тепловые потери при малых градиентах температуры.

Постоянство температуры нижней пластины и экрана поддерживается автоматически регулятором температуры АРТ-5А, обеспечивающим точность стабилизации в пределах $2-3 \cdot 10^{-4}$ К в течение 6 ч — времени измерения одной температурной точки.

Измерение мощности, выделяющейся в нагревателе верхней «рабочей» пластины, осуществлялось потенциометрическим методом с использованием эталонного сопротивления. «Сток» тепла с нижней пластины осуществлялся излучением на наружную ширму, температура которой автоматически поддерживалась на заданном (6.5 К) уровне от нижней пластины и первого экрана. Весь монтаж был выполнен манганиновыми проводами,

имеющими большую теплопроводность: шкалы образцовых термометров были согласованы с точностью 10^{-4} К во всем рабочем интервале температур. Тепловой контакт образец—медная пластина создавался с помощью нанесения индий-галлиевой иммерсии на полированные поверхности. Во время измерений в камере поддерживался вакуум на уровне 1×10^{-5} мм рт. ст.

Мощность остаточных теплопотерь через монтажные провода электрических схем и излучение учитывалась в ходе измерений каждой температурной точки путем экстраполяции к нулевому температурному градиенту линейной зависимости между выделяющейся в нагревателе верхней пластины мощностью и устанавливающимся стационарным градиентом температуры в образце. Величина остаточной мощности была на уровне 0.8 мВт, время установления стационарных условий после изменения тока через нагреватель — от 60 до 90 мин в зависимости от вариаций геометрических размеров образца.

Коэффициент теплопроводности кристалла определялся как

$$\lambda = \frac{(P - P_0)l}{\Delta T S} - \lambda_{\kappa} \frac{S_{\kappa} l}{l_{\kappa} S}, \quad (1)$$

где P — мощность, выделяющаяся в нагревателе; P_0 — остаточная мощность, обусловленная теплопотерями; ΔT — стационарная разность температур верхней и нижней пластин; l — размер образца в направлении градиента температуры; S — площадь поперечного сечения образца; λ_{κ} , l_{κ} , S_{κ} — соответствующие параметры манганиновых проводников. Как видно, мы не учитывали паразитные градиенты температуры, лежащие вне образца: оценка градиентов на индий-галлиевой иммерсии показала, что вносимая систематическая погрешность не превышала 0.1 %. В соотношении (1) величина P_0 определялась экстраполяцией к нулевому градиенту температуры зависимости $P(T)$.

Контрольные измерения коэффициента теплопроводности, проведенные на образцах плавленого кварца и каменной соли, показали, что в исследуемой области температур как абсолютные значения величины λ , так и характер ее температурной зависимости ($d\lambda/dT = 0.946 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К² для SiO₂ и $-0.310 \cdot 10^{-2}$ Вт/м·К² для NaCl) хорошо согласуется с литературными данными [11, 12], а разброс значений теплопроводности относительно сглаженной прямой, рассчитанный по МНК, не превышает 0.5 при градиентах $\Delta T \leq 0.05$ °С.

2. Экспериментальные результаты

Образцы для исследования теплопроводности вырезались из монокристаллов триглицинсульфата, выращенных в различных условиях. Все образцы имели форму прямоугольных параллелепипедов с ребрами, направленными вдоль осей X , Y и Z . Ось Y является полярной для этого одноосного сегнетоэлектрика, имеющего точку фазового перехода II рода при температуре около 49 °С.

Первый образец вырезался из кристалла, целиком выращенного при температуре выше температуры фазового перехода. Второй образец был выращен в условиях, когда область фазового перехода, разделяющая параэлектрическую и сегнетоэлектрическую фазы, находилась внутри кристалла. Третий образец был вырезан из кристалла, выращенного при температуре ниже точки фазового перехода.

Измерениями диэлектрической проницаемости было получено, что температура фазового перехода для первого и второго образцов равна 49.2 °С.

Вдали от точки фазового перехода теплопроводность кристалла вдоль осей X , Y , Z измерялась с градиентами 0.1 К, а в области фазового перехода — с градиентами не выше 0.05 К. Было обнаружено, что в областях температур, удаленных от точки фазового перехода, температурная зависимость теплопроводности для всех трех исследованных образцов

вдоль осей X , Y , Z практически одинакова (рис. 2). На рис. 2 приведены температурные зависимости теплопроводности ТГС для всех трех кристаллографических направлений в широком интервале температур, включающем точку фазового перехода для первого образца.

Отметим прежде всего небольшую анизотропию коэффициента теплопроводности; в сегнетоэлектрической фазе при $T=30^\circ\text{C}$ $\lambda_{[100]}=\lambda_{[010]}=0.79$, $\lambda_{[001]}=0.71$ Вт/м·К. При возрастании температуры теплопроводность кристалла возрастает по всем кристаллографическим направлениям.

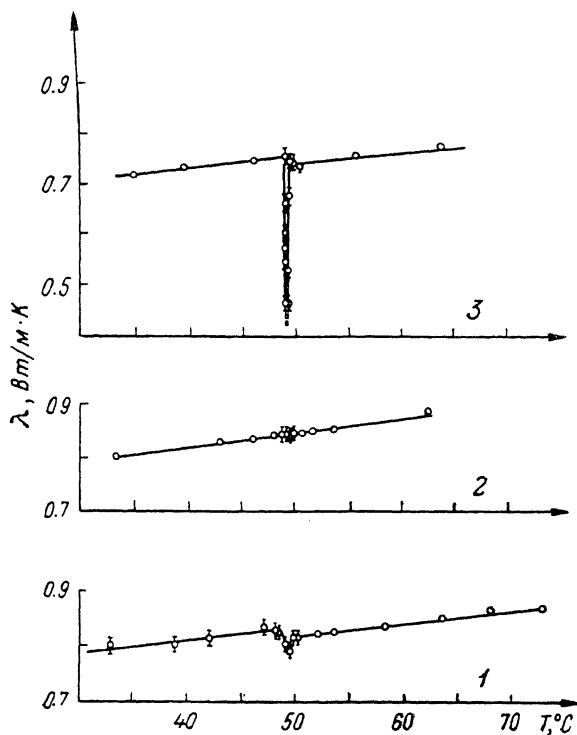


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности кристалла ТГС для осей [100] (1), [010] (2) и [001] (3) в широком интервале температур.

Величина и скорость изменения коэффициента теплопроводности для всех направлений и фаз представлены в таблице. Как видно из рис. 2, теплопроводность триглицинсульфата вдоль оси X имеет небольшой минимум при $T=T_c$ и вдоль оси Y вообще не имеет заметных аномалий. Это подтвердилось и при исследовании других образцов.

В то же время было обнаружено большое различие в поведении теплопроводности вдоль оси Z в непосредственной окрестности фазового перехода для разных образцов. Видно, что в кристалле ТГС, выращенном в параэлектрической фазе, в области фазового перехода наблюдается узкий (шириной 0.25 К) и глубокий (до 30 % от максимального значения до точки перехода) минимум температурной зависимости теплопроводности

Величина коэффициента теплопроводности и скорость его изменения с температурой ($d\lambda/dT$) для кристалла ТГС

Фаза	Параметр	T , °C	[100]	[010]	[001]
$T < T_c$	λ , Вт/м·К	40	0.810	0.816	0.730
	$d\lambda/dT$, Вт/м·К ²		$0.20 \cdot 10^{-2}$	$0.24 \cdot 10^{-2}$	$0.24 \cdot 10^{-2}$
$T > T_c$	λ Вт/м·К	60	0.835	0.870	0.760
	$d\lambda/dT$, Вт/м·К ²		$0.20 \cdot 10^{-2}$	$0.28 \cdot 10^{-2}$	$0.20 \cdot 10^{-2}$

(рис. 3, а). Во втором образце минимум теплопроводности также был обнаружен, но он был смещен по температуре на 0.55°C , и его ширина увеличилась до 0.4°C , глубина минимума практически не изменилась (рис. 3, б). В третьем образце аномалии в окрестности точки фазового перехода обнаружены не были (рис. 3, в).

Измерения описанным выше методом не позволяют получить значения коэффициента теплопроводности в области температур, где $d\lambda/dT >$

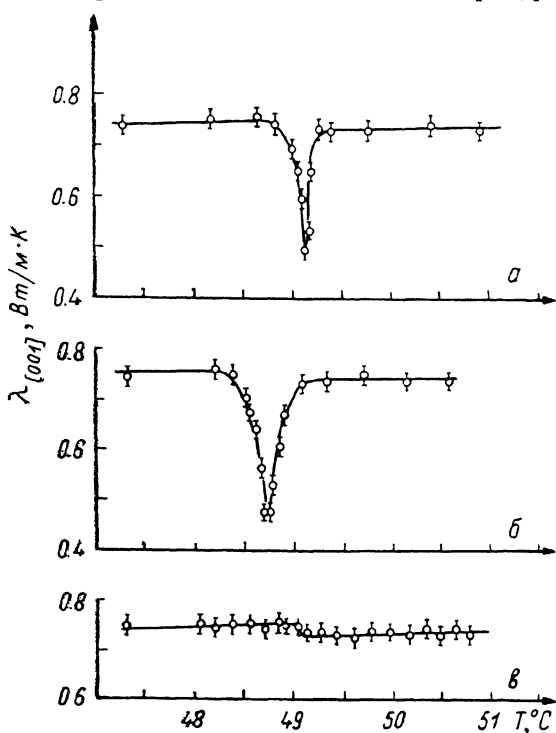


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности в кристалле ТГС вдоль оси [001] в узкой окрестности фазового перехода.

а — в кристалле, целиком выращенном в парафазе; б — в кристалле, внутри которого при выращивании находилась фазовая граница; в — в кристалле, целиком выращенном в сегнетофазе.

$> 1.15 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$, поэтому величина $\lambda_{[001]}$ в минимуме (для образцов 1 и 2) не могла быть определена даже при измерениях с градиентом $\sim 0.03 \text{ К/см}$.

Другой особенностью температурной зависимости является скачок его «регулярных» ветвей при фазовом переходе. Видно, что для направления [001] этот скачок равен $0.016 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, для [100] $0.014 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, а вдоль оси [010] в пределах точности измерений отклонений от непрерывной монотонной зависимости коэффициента теплопроводности вблизи T_c для всех образцов не отмечено.

3. Обсуждение результатов

Очевидно, что обнаруженная анизотропия аномального изменения величины λ вблизи T_c должна быть связана с зависимостью частот фононов от направления волнового вектора. В рамках дебаевского механизма перенос тепла

$$\lambda = \frac{1}{3} C_v \bar{V}^2 \tau, \quad (2)$$

где C_v — удельная теплоемкость, \bar{V} — средняя скорость фононов по данному направлению, τ — время релаксации фононов. Все входящие в (2) величины претерпевают аномальное изменение в области сегнетоэлектрического фазового перехода II рода. Известно, однако, что аномалии

теплоемкости и упругих модулей связаны соотношением Яновца — Пиппарда [13]; если допустить, что температурная зависимость $\bar{V}_{[001]}$ отражает аномальное изменение скорости продольных фононов вдоль направления [001], то можно полагать, что

$$C_p \bar{V}_{[001]} \sim \text{const}, \quad \lambda_{[001]} \sim \bar{V}_{[001]} \tau. \quad (3), (4)$$

В этом случае можно ожидать аномального уменьшения коэффициента теплопроводности, связанного с уменьшением скорости акустических фононов вблизи T_c в полярной фазе [14]. Как видно из рис. 2, это изменение скорости не проявляется на температурной зависимости $\lambda_{[001]}$ в широком температурном интервале. По-видимому, величина $\bar{V}_{[001]}$ имеет более слабую, чем предполагалось выше, температурную зависимость; это представляется естественным, поскольку в процессы теплопереноса значительный вклад дают поперечные акустические фононы, скорость которых не испытывает резких аномалий вблизи T_c [15].

Корректная процедура вычисления \bar{V} достаточно сложна [11], однако с достаточной точностью можно считать, что в данном случае $C_p \bar{V}^{-2} \sim \text{const}$ и аномалия λ связана с изменением времени релаксации фононов в непосредственной окрестности точки фазового перехода. Возможная качественная интерпретация аномального изменения величины τ может быть связана с рассеянием фононов, переносящих тепло, на флуктуациях параметра порядка.

Во втором образце, внутри которого при выращивании находилась фазовая граница, минимум $\lambda_{[001]}$ сместился в область более низких температур на 0.55°C (рис. 3, б). Это может быть связано с влиянием на процессы взаимодействия фононов внутреннего электрического поля, возникающего в кристалле вследствие специфических условий его получения.

В образце, выращенном при температуре ниже, чем температура Кюри, минимум теплопроводности вдоль оси [001] обнаружен не был (рис. 3, в). В этом случае естественно наличие достаточно больших внутренних полей, сильно влияющих на характерное время релаксации, которое в этом случае не испытывает аномалии; теплопроводность также не изменяется даже вблизи T_c . Полученные данные свидетельствуют о том, что температурная зависимость теплопроводности в различных сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа порядок—беспорядок имеют существенно различные температурные зависимости коэффициента теплопроводности. Так, в кристаллах KH_2PO_4 [2] и NaNO_2 [16] в точке фазового перехода наблюдается минимум λ , однако он растянут на значительный температурный интервал. Экспериментальные данные в этом случае анализируются с учетом рассеяния фононов на неупорядоченных атомах и молекулярных комплексах, которые рассматриваются как точечные дефекты. Очевидно, что такой подход непригоден для нашего случая, когда связанные с переходом механизмы рассеяния проявляются лишь в узкой окрестности точки фазового перехода.

Нельзя исключить и связь существования минимума $\lambda_{[001]}$ вблизи T_c с характером доменной структуры исследуемого образца. В первом образце в точке фазового перехода возникают мелкодисперсные домены, эффективно рассеивающие акустические фононы. В других образцах домены имеют значительно большие размеры, что снижает эффективность рассеяния фононов на границах доменов.

Полученные результаты позволяют объяснить существенное расхождение в температурных зависимостях теплопроводности, наблюдавшихся в литературе [5, 6, 8, 10], влиянием на результаты измерения теплопроводности кристалла его несовершенства и примесей. Отметим, что имеющиеся данные по температуропроводности кристаллов ТГС [7] показывают, что температурные вариации величины коэффициента температуропроводности $D = \lambda/C_p$ весьма близко следуют температурному ходу обратной теплоемкости. Это косвенным образом подтверждает полученные нами данные.

В дальнейшем планируется исследование влияния электрического поля на температурную зависимость теплопроводности сегнетоэлектриков.

Список литературы

- [1] Yoshida I., Sawada S. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1960. V. 15. N 1. P. 199—200.
- [2] Suemune Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1965. V. 20. N 1. P. 174—175.
- [3] Suemune Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1966. V. 21. N 4. P. 735.
- [4] Nettleton R. E. // *Ferroelectrics*. 1970. V. 1. N 1. P. 87.
- [5] Unterleitner F. C. // *Bull. Amer. Phys. Soc. II*. 1961. V. 6. N 1. P. 11—12.
- [6] Kalaidjiev K. N., Mikhailov M. P., Bozhanov G. I., Stoyanov St. R. // *Phys. St. Sol. (a)*. 1982. V. 69. P. K163—K169.
- [7] Заворотный В. Ф., Поплавко Ю. М. // *ФТТ*. 1985. Т. 27. № 12. С. 3681.
- [8] Димарова Е. Н., Поплавко Ю. М. // *Изв. АН СССР, сер. физ.* 1969. Т. 23. № 2. С. 361.
- [9] del Cerro J., Ramos S., Sanches-Laulhe J. M. // *J. Phys. E: Sci. Instrum.* 1986. V. 20. N 6. P. 612—614.
- [10] Coronel G., Conzalo J. A. // *Ferroelectrics*. 1971. V. 4. N 1. P. 19—22.
- [11] Берман Р. *Теплопроводность твердых тел*. М., 1979. 286 с.
- [12] Klemens P. G. // *Sol. St. Phys.* 1958. V. 7. N 1. P. 45—70.
- [13] Janovec V. // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. N 6. P. 1874—1880.
- [14] Strukov B. A., Taraskin S. A., Fedorikhin V. A., Minaeva K. A. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1980. V. 49. Supp. B. P. 7—9.
- [15] Струков Б. А., Кханна С. К., Минаева К. А. // *ФТТ*. 1976. Т. 18. № 11. С. 238—241.
- [16] Yodhida Y., Sawada S. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1961. V. 16. N 12. P. 2467—2474.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
5 октября 1988 г.
В окончательной редакции
26 июня 1990 г.